

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.

10/518,315

Filing Date

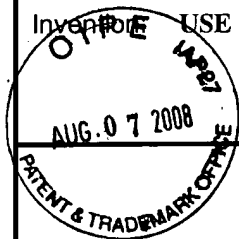
December 16, 2004

Examiner

CHAWLA, Jyoti

Group Art Unit

1794

Inventor: **USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS**I hereby certify that this JP 2000-63721 A - 8 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

August 5, 2008

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Maria T. Sanchez".

(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63721

(P2000-63721A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			B
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-216642	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成11年7月30日 (1999. 7. 30)	(72) 発明者	ロリ ショー -クレイン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14613, ロチェスター, リバーサイド ストリート 17
(31) 優先権主張番号	0 9 / 1 2 7 0 0 0	(72) 発明者	トーマス ウィリアム マーティン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612, ロチェスター, ウェスト ベンド ドライ ブ 70
(32) 優先日	平成10年7月31日 (1998. 7. 31)	(74) 代理人	10007/517 弁理士 石田 敬 (外5名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク/受容体セット

(57) 【要約】

【課題】 無機粒子を含有するインクで印刷された画像の耐水性及び耐久性をさらに高めるインクジェットインク/受容体セットを提供する。

【解決手段】 a) 反応性カップリング剤を含有するインク受容層、及びその上に適用された、

b) 無機表面を有する化合物を含有するインクジェットインクから形成された画像

を含んでなるインクジェットインク/受容体セットであって、前記反応性カップリング剤が前記インク中の無機表面と反応するインクジェットインク/受容体セット。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 反応性カップリング剤を含有するインク受容層、及びその上に適用された、

b) 無機表面を有する化合物を含有するインクジェットインクから形成された画像

を含んでなるインクジェットインク/受容体セットであって、

前記反応性カップリング剤が前記インク中の無機表面と反応するインクジェットインク/受容体セット。

【請求項2】 支持体、当該支持体上にある、反応性カップリング剤を含有するインクジェットインク受容層、並びに前記インク受容層上に適用された、キャリア、顔料、及び無機表面を有する化合物を含んでなる顔料系インクジェットインクによって形成された画像を含んでなるインクジェットインク/受容体セットであって、前記受容層中の前記カップリング剤が前記インク中の化合物の無機表面と反応するインクジェットインク/受容体セット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクに存在する無機粒子の表面がインク受容層（複数でもよい）内もしくは受容層表面に含まれているカップリング剤と反応する、インクジェットインク/受容体セット及びインクジェット印刷による画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カップリング剤は無機表面とポリマーとの間の接着剤として知られている。例えば、有機官能性シランカップリング剤は、有機ポリマーと無機質表面との間の接着促進剤としてはたらく。しかし、有効なカップリング剤が、シリカもしくはアルミナ表面との結合に用いる場合に有効なクロム錯体も含むことは余り知られていない。

【0003】そのようなカップリング剤はガラスとポリマーフィルムとの間の接着下塗り層として用いられることが非常に多く、また、コーティングの技術分野では周知である。典型的な、紙及びポリマーウェブコーティングはポリマー類とシリカのような無機粒子との結合を含むことが多い。ポリマーマトリックスとシリカ粒子との適合及び接着を確実にするために、シランカップリング剤もしくはシラノール改質ポリマーを用いることがある。米国特許第5,562,975号明細書（新王子製紙株式会社）には、インク受容層がシラノール改質されたポリビニルアルコールと非結晶シリカの混合物を含んでなるホットメルトインク記録シートが開示されている。

【0004】この米国特許第5,562,975号明細書には、「改質されたポリビニルアルコールのシラノール基が、インク受容層の機械的強度を高めるように顔料と化学的に反応する」と記述されている。そこに記載されている多孔性、非光沢コーティングの場合、故意にそして実際

問題として、実質的にポリビニルアルコールの全てのシラノール基が、乾燥塗膜中で完全に反応し、印刷インクの成分とはもう反応できないと仮定して間違いのない多くのシリカ粒子が存在する。

【0005】同様に、欧州特許第0759365号明細書（新王子製紙株式会社）には、展着剤として用いることを意図するインクジェット記録材料が記載されている。この場合、シリカ粒子は、非光沢フィルムが望ましい場合は多孔性非晶質シリカ粒子、より光沢のフィルムが望ましい場合はコロイド状シリカ粒子として規定されている。効果的なバインダー系は、通常のポリビニルアルコールかシリコン改質されたポリビニルアルコールを含む。ここでも、ポリビニルアルコールのシラノール基が塗膜中のシリカ表面と反応し、インク成分との反応に利用できない。

【0006】インク受容層にシランカップリング剤を用いる少し異なった方法が、米国特許第5,352,736号明細書（Minnesota Mining and Manufacturing Company）に記載されている。この場合、水溶性ポリマーと非水溶性ポリマーの半相互貫入網状組織が記録層を形成する。この層の非水溶性部分は、加えたシランカップリング剤から始まる架橋シラノール部分を有する。これも、反応種が乾燥フィルム中で完全に架橋されているので、インク種との反応に利用できない。

【0007】ここに記載した試案を用いる反応性インク受容体組合せの記録は無いが、以下に要約するように、いくつかの反応性組合せが開示されている。米国特許第4,649,064号明細書（Eastman Kodak Company）には、インクが架橋可能な着色剤/樹脂組成物を含有し、受容体層が印刷された領域を耐摩耗性、スミア耐性及び耐水性にする架橋剤を含有する、インク-受容体組合せが開示されている。この場合、インク中の反応物質はポリマー樹脂である。そのような方法はかなり有効ではあるが、ポリマー樹脂添加物はインクの無機コロイド状添加物には見られないインクノズルの目詰まりという残念な性質を一般的に有する。

【0008】反応成分が受容層に含まれている同様の方法が、米国特許第5,337,137号明細書及び欧州特許第0775596号（E.I.DuPont de Nemours Company）に記載されている。反応種は塗膜それ自体を架橋し、同様に塗膜への着色剤の結合を可能にする。反応種は、印刷後に外部エネルギー源、例えば、熱もしくは放射線に曝されるまで反応しないように選定されねばならない。不都合なポストプリント処理を要するために、そのような方法は明らかに不利である。

【0009】インクジェット印刷用途の場合の無機粒子を含有するインクが開示されている。米国特許第5,221,332号明細書（Xerox Corporation）には、シリカ粒子を含有する色素系インクが記載されている。この明細書記載のシリカ粒子は、印刷時の液滴容積を高めること

を可能にすることを意図するものである。これらのインクと、特別に設計された受容体との組合せは教示されていない。Martin及びBugnerの米国出願第09/126,866号（発明の名称「Pigmented Ink Jet Inks Containing Aluminum Stabilized Colloidal Silica」）には、光学濃度及び乾燥耐摩耗性を改善するために好ましいアルミニウム安定化コロイド状シリカを含むインク添加物が記載されている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】無機粒子を含有するインクで印刷された画像の耐水性及び耐久性をさらに高める他の機構が求められている。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は優れた耐久性と耐水性を提供する反応性インク／受容体組合せを開示する。インクは、好ましくは無機粒状酸化物の存在に由来し、最も好ましくはコロイド状シリカの混入に由来する無機表面を有する。インク受容層はカップリング剤、好ましくは無機表面と反応することができる有機官能性カップリング剤を含有する。本発明の1つの形態は、

- a) 反応性カップリング剤を含有するインク受容層、及びその上に適用された、
  - b) 無機表面を有する化合物を含有するインクジェットインクから形成された画像
- を含んでなるインクジェットインク／受容体セットであって、前記反応性カップリング剤が前記インク中の無機表面と反応するインクジェットインク／受容体セットを提供する。

#### 【0012】本発明のもう1つの形態は、

- a) キャリア、顔料、及び無機表面を有する化合物を含有するインクジェットインクを用意すること、
- b) 反応性カップリング剤を含有するインク受容層を支持体上に設けること、そして
- c) 前記インク受容層上に前記インクを像様適用させる各工程を含んでなるインクジェットインク画像を調製する方法を開示する。

#### 【0013】本発明のさらにもう1つの形態は、

- a) キャリア、顔料、及び無機表面を有する化合物を含有するインクジェットインクを用意すること、
- b) 反応性カップリング剤を含有するコーティング組成物を用意すること、
- c) 前記コーティング組成物を支持体に適用すること、
- d) 前記コーティングを乾燥させること、そして
- e) 前記インク受容層上に前記インクを像様適用させる各工程を含んでなるインクジェットインク画像を調製する方法を開示する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明はコロイド状無機粒子を含有したインクを用いて印刷された画像の耐水性及び耐久性を高めるように設計されている。インク受容層の少な

くとも最外面を含む材料（複数でもよい）にカップリング剤を直接添加するか、もしくはカップリング剤を用いてインク受容性材料を官能化することによって、インク受容層中にカップリング剤を導入することができる。シリカ粒子はコロイド状シリカの形態もしくは他の粒状シリカの形態でインクに添加することができるが、シリカ粒子がインクの噴射性もしくは印刷された画像の品質を妨げないことが条件である。

【0015】コーティングに含まれる樹脂が予備反応してシラノール官能部位を形成することができる。シラノール官能ポリマーの例には、シラノール改質されたポリビニルアルコールであるKuraray R-Polymer（Kuraray Co., Ltd.）、シラノール改質されたゼラチンであるCrodasone C™（Croda Colloids Ltd.）、もしくはシラノール改質された小麦プロテインであるCrodasone W™（Croda Colloids Ltd.）が含まれるが、これらに限定されない。

【0016】系の反応性は含まれるカップリング剤に依存するが、有機官能性シランカップリング剤が好ましい。有機官能性シランカップリング剤は、有機官能基を介して有機性樹脂と、そして加水分解基を介して無機性表面との両方に反応するように設計される。種々の加水分解基を、例えば、アルコキシシラン類、クロロシラン類、アセトキシシラン類、もしくはトリアルコキシシラン類等の分子を生じるように選定することができる。その速い反応性から、好ましい加水分解基は低級（炭素原子1～5）のトリアルコキシシラン類である。なぜなら、インクが完全に乾燥する前の水が入手できる間に、インク成分との反応が進行しなければならないからである。一般的な有機官能基には、ハロゲン、炭素-炭素二重結合、アミン、エポキシ、メルカプタン、カルボン酸もしくはアルコールが含まれる。そのような物質の調製及び用途の詳細な説明は、Edwin P. Plueddemannの「Silane Coupling Agent, 第2版」（Plenum Press, 1982）、31-53頁に記載されている。

【0017】代表的な市販のカップリング剤には、ビニルトリメトキシシラン、クロロプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノ-エチルアミノ)プロビルトリメトキシシランヒドロクロライド、及びβ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが含まれる。この場合、取扱の容易さ及び反応性のために、好ましいシランカップリング剤には、アミノプロビルトリメトキシシランもしくはグリシジルオキシプロビルトリメトキシシランが含まれる。カップリング剤を、インク受容層のコーティング組成物に直接添加

するか、コーティング調合物の上の希釈層にコートすることができる。

【0018】インク受容性材料が一層以上の層を有する場合は、カップリング剤もしくはシラノール含有物質は、最外層（自由表面に最も近い）のみに存在することができる。印刷時にインク成分と直接接触して所望の効果が得られるように、カップリング剤を自由表面に配置することが重要である。受容体中のカップリング剤の量は、インクの無機表面との反応が行われるのに十分な量となるべきである。

【0019】インクジェット印刷もしくは他の液体マーキングプロセスのインク受容性材料は、典型的に、インクを作る溶媒もしくはキャリアに特に受容性である材料を含む層を用いる。例えば、インクが市販のデスクトップ型インクジェットプリンタに最も多い主として水をベースとする場合は、そのような層は、インク溶媒におけるその膨潤能力が印刷された領域を明らかに素早く乾燥させることができ、またその表面からインクが溢れるのを防止するような親水性材料を含むことができる。あるいは、そのような層は、コート層が非常に多孔性で、従って、印刷された面からインクを素早く運び去ることができるような粒状物質を、主として、含むことができる。また、これにより速乾性の刷りを与え、且つ高インクレイダウンの表面からの溢れを制限する。

【0020】本発明では多孔性の非光沢インク受容層を有効に用いることができるが、光沢受容体も高品質画像形成用途に好ましい。そのような光沢インク受容層にバインダーとしてフィルム形成性親水性コロイドを用いることが知られている。水性インクの優れたインク受容層を形成する親水性材料の例には、ポリビニルアルコール類及びそれらの誘導体、ポリビニルピロリドン、スルホン化もしくはホスフェート化ポリエステル類、セルロースエーテル及びそれらの誘導体、ポリ（2-エチル-2-オキサゾリン）、ゼラチン、カゼイン、ゼイン、アルブミン、キチン、キトサン、デキストラン、ペクチン、コラーゲン誘導体、コロジオン、寒天、クズウコン、ガーゴム、カラゲナン、トラガカント、キサンタン、ラムサン（rhamsan）、スルホン化ポリスチレン類、ポリアクリルアミド類及びそれらの誘導体、ポリアルキレンオキシド類、親水性アクリレート及びそれらのコポリマー等が含まれるが、これらに限定されてない。そのような材料の組合せを用いることができ、実際、相分離もしくは低光沢画像に伴う他のいくつかの効果をj得るために好ましい。

【0021】また、親水性フィルム形成性バインダーは架橋剤を含んでもよい。カルボジイミド類、多官能アジリジン類、メラミンホルムアルデヒド類、イソシアネート類、エポキシド類、多価金属カチオン等の架橋剤を全て考慮することができる。インクジェット記録方法に有用なインクは、一般的に、少なくとも溶媒と着色剤との

混合物を含む。好ましい溶媒は脱イオン水であり、着色剤は顔料か色素である。顔料は、一般的に、普通紙上で改善された耐水性及び耐光性を提供するjので、長期間にわたって好ましいことが多い。

【0022】顔料系インクは、最も一般的に、次の2つの工程で調製される：

(1) 一次粒子サイズまで受け入れた顔料を砕く、顔料粉碎工程、及び

(2) 顔料粉碎物を使用可能なインクに変換する希釈工程。

顔料系インクジェットインクの調製プロセスでは、顔料、安定化剤もしくは分散材として知られている添加物、液体キャリア媒体、粉碎媒体、及び他のオプションの添加物、例えば、界面活性剤及び脱泡剤を配合することを要する。そしてこの顔料スラリーを、任意の種々のハードウェア、例えば、ボールミル、メディアミル、高速分散機、及びローラミル等を用いて粉碎する。

【0023】本発明の実施では、いずれの既知の顔料も用いることができる。顔料の正確な選定は、特定のカラー再現並びにプリンタ及び用途の画像安定要件によるであろう。インクジェットインクに有用な顔料のリストは、Ma等のE. I. DuPont de Nemours and Companyの1992年2月4日発行の米国特許第5,085,698号明細書、第7欄、第10行目から第8欄、第48行目に記載されているので参照されたい。液体キャリア媒体も広範に変わることができ、これもインクが意図するインクジェットプリンタの特性に依存するであろう。水性インクを使用するプリンタの場合、水、もしくは水と混和性有機補助溶剤との混合物が好ましいキャリア媒体である。

【0024】分散剤はミル粉碎物に加えてもよいもう一つの成分である。当該技術分野では多くの分散剤が知られているが、最も好ましい分散剤は、キャリア媒体と関連し、顔料によって変わることが多い。水性インクジェットインクの好ましい分散剤には、ドデシル硫酸ナトリウム、アクリル及びスチレン-アクリルコポリマー、例えば、米国特許第5,085,698号及び同5,172,133号明細書記載のもの、並びにスルホン化ポリエステル及びスチレン系のもの、例えば、米国特許第4,597,794号明細書記載のものが含まれる。本発明の場合、最も好ましい分散剤は、Eastman Kodak Co.の合成化学部門から得られるオレオイルメチルタウリン（OMT）、ナトリウム塩である。

【0025】希釈工程では、通常、他の成分も顔料系インクジェットインクに加えることができる。プリントヘッドのオリフィス内のインクの乾燥もしくはこびり付きの防止をj助けるため、又は受容基材、とりわけ基材が非常に大きなサイズの紙の場合のインク浸透をj助けるために、補助溶媒（0〜20重量％）を添加する。本発明のインクの好ましい補助溶媒は、グリセロール、エチレングリコール、及びジエチレングリコール、並びにそれら

の混合物であり、5～15重量%の範囲の濃度である。  
 【0026】 Ludox™ AM (DuPont製) のようなアルミニウム安定化コロイド状シリカ粒子を用いると、画像品質の改善、高光学濃度及び耐摩耗性の改善が得られる。好ましいのは約0.50～15.0重量%の範囲の濃度である。殺生剤(0.01～1.0重量%)を添加して、時が立つにつれてインクに発生する望ましくない微生物成長を防止することができる。本発明のインクに好

#### ミル粉碎物

ポリマービーズ、平均直径50 $\mu$ m (粉碎媒体)	325.0 g
ブラックパール 880 (Cabot Chemical Company)	
(顔料ブラック7)	30.0 g
オレオイルメチルタウリン (OMT) ナトリウム塩	10.5 g
脱イオン水	209.5 g
Proxel GLX (殺生剤、Zeneca製)	0.2 g

【0028】上記成分を、Morehouse-Cowles Hockmeyer 製造の高エネルギー媒体ミルで粉碎した。粉碎は室温で8時間行った。粒径分布をLeeds and Northrup Ultra Particle Size Analyzer (UPA) を用いて測定した。このミル粉碎物のD50 (粒子の50%がこの値よりも小さいことを意味する) は約0.080 $\mu$ mであった。ミル粉碎物において、Hansa Brilliant イエロー (Hoechst、顔料イエロー74)、Sunfast マゼンタ122 (Sun Chemical、顔料レッド122) 及びビス (フタロシアニルアルミノ) テトラフェニルジシロキサン (シアン顔料) (コダック製) に置き換えて同様にミル粉碎物を調製した。顔料イエロー74ミル粉碎物のD50は約0.010 $\mu$ mであり、顔料レッド122ミル粉碎物のD50は約0.010 $\mu$ mであり、シアン顔料ミル粉碎物のD50は約0.011 $\mu$ mであった。

#### 【0029】インク

2.0 g (ブラック)、2.25 g (イエローもしくはシアン)、又は3.25 g (マゼンタ) の顔料を生成する上記の各ミル粉碎物の少量を、ジエチレングリコール5.0 g、グリセロール5.0 g、シリカ4.0 gを生じるコロイド状シリカ分散体 (Ludox AM™、DuPont製) 及びインクカラーを100.0 gにする追加の脱イオン水と一緒に混合した。

#### 【0030】インク受容層

ましい殺生剤は、最終濃度0.05～0.5重量%のProxel GLX™ (Zeneca Colours製) である。必要に応じてインクジェットインクに存在してもよい追加の添加物には、導電性増強剤、コーゲーション (kagation) 防止剤、乾燥剤、及び脱泡剤が含まれる。

#### 【0027】

#### 【実施例】

水溶性親水性ポリマーの溶液 (5～10重量%) を脱イオン水で調製した。必要に応じて、シランカップリング剤及び非イオン性界面活性剤 (10G、Dixie Chemical) を添加した。単層かもしくはスライドコーティングフォーマットで、接着性を高めるためにコロナ放電処理されたポリエチレンコート写真ベース紙上に通常のビードコーティングを用いてこの溶液をコートした。この塗膜を約35℃のウェブ出口温度に十分に乾燥した。以下の例では、「層1」は紙の最上部に直接載せたコーティング組成物をいい、使用する場合の「層2」は自由表面に最も近いオーバーコート材料をいう。

【0031】シリカ含有顔料系インクをエプソン400プリンタに充填し、100%濃度シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックパッチ、並びに赤、緑及び青の混合カラーパッチ (200%被覆量) のテスト目標物を作成することによってこれらのコーティングを試験した。各1次カラーパッチの光学濃度を測定し、印刷された目標物を室温の脱イオン水に軽く攪拌しながら5分間浸漬し、完全に乾燥した後、各パッチの光学濃度を再度測定することによって、耐水性を評価した。(浸漬後の光学濃度/浸漬前の光学濃度) の比 $\times 100$ として耐水性を記録した。

#### 【0032】

#### 【表1】

比較例 1 a - 6 a

比較例	層 1 組成	層 1 被覆量 g/m <sup>2</sup>	層 2 組成	層 2 被覆量 g/m <sup>2</sup>
1 a	ゼラチン	7.5	ゼラチン	1.1
2 a	"	"	PVA	"
3 a	"	"	PVP	"
4 a	"	"	HEC	"
5 a	"	"	ゼラチン, pH3.5	"
6 a	PVA	8.6	----	----

【0033】注) ゼラチン: タイプIV脱イオンゼラチン (Eastman Gelatine Co.製)

PVA: ポリビニルアルコール、Elvanol 71-30 (DuPont製)

PVP: ポリビニルピロリドン、K-90 (ISP 製)

HEC: ヒドロキシエチルセルロース、Cellosize™ Q

P-40 (Union Carbide Corporation 製)

ゼラチンpH3.5: タイプIV非脱イオンゼラチン (Eastman GelatineCo.製)

塩酸を加えてpHを3.5に調節したもの。

【0035】

【表3】

【0034】

【表2】

耐水性 (保持率%)

比較例	シアン	マゼンタ	イエロー	ブラック
1 a	61.1	50.0	88.7	98.3
2 a	32.4	52.1	71.1	84.5
3 a	7.8	36.9	87.1	90.9
4 a	7.9	5.5	2.6	4.4
5 a	83.1	79.5	96.6	99.5
6 a	28.2	83.1	19.8	39.6

例 1-12

例	層 1 組成	層 1 被覆量 g/m <sup>2</sup>	層 2 組成	層 2 被覆量 g/m <sup>2</sup>
1	ゼラチン	7.5	ゼラチン/APTMS. 90/10	1.1
2	"	"	ゼラチン/GPTMS. 90/10	"
3	"	"	ゼラチン/VTMS. 90/10	"
4	"	"	PVA/APTMS. 90/10	"
5	"	"	PVA/GPTMS. 90/10	"
6	"	"	PVA/VTMS. 90/10	"
7	"	"	シラノールPVA	"
8	"	"	PVP/GPTMS. 90/10	"
9	"	"	HRC/GPTMS. 90/10	"
10	"	"	ゼラチン/APTMS. 90/10; pH3.5*	"
11	"	"	ゼラチン/GPTMS. 90/10; pH3.5*	"
12	シラノール PVA	8.6	- - - -	- - - -

【0036】注) APTMS: 3-アミノプロピルトリ  
メトキシシラン (Aldrich Chemical Company製)

GPTMS: 3-グリシドオキシプロピルトリメトキシ  
シラン (Aldrich Chemical Company製)

VTMS: ビニルトリメトキシシラン (Aldrich Chemi-  
cal Company製)

シラノールPVA: シラノール改質されたポリビニルア

ルコール、Kuraray R-1130 (Kuraray Ltd.製)

\*ゼラチン/シラン組合せのpHを、ゼラチン及びカッ  
プリング剤の存在下、HClを用いて3.5に調節し  
た。

【0037】

【表4】



耐水性 (保持率%)

例	シアン	マゼンタ	イエロー	ブラック	対応する比較例
1	90.0	95.9	94.0	94.4	1 a
2	109.3	87.8	91.2	93.7	"
3	57.1	69.9	91.6	98.3	"
4	90.8	88.0	98.0	89.8	2 a
5	50.0	59.4	87.6	96.6	"
6	70.2	56.7	89.8	88.1	"
7	68.9	62.1	76.5	86.9	"
8	61.5	100.0	98.6	99.5	3 a
9	38.4	34.4	93.5	70.6	4 a
10	103.8	100.6	96.1	97.9	5 a
11	103.7	85.7	95.0	95.4	"
12	75.7	88.0	64.5	93.2	6 a

【0038】これらの例はカップリング剤の添加もしくは官能性が印刷領域の耐水性を改善することを実証する。酸-塩基相互作用が耐水性においてある役割を果たすが、例10及び11は、シラン官能性もまた耐水性を顕著に改善することを示す。好ましいカップリング剤はポリマーバインダー選択とインクカラーに依存する。最終的に、有効となるために、カップリング剤がインク受容ポリマーとの結合を形成することは必ずしも必要で無いことが明らかである。これは例8によって説明される。ポリビニルピロリドンがGPTMS上のエポキシ基と相互作用すると予想される官能基を持たないが、それ

でもカップリング剤を添加すると耐水性の顕著な改善を示す。

【0039】

【発明の効果】本発明は優れた耐久性と耐水性を提供する反応性インク-受容体組合せを開示する。インクは好ましくは無機粒状酸化物の存在によるもの、最も好ましくはコロイド状シリカを含むものによる無機表面を有する。インク受容層はカップリング剤、好ましくは無機表面と反応することができる有機官能性カップリング剤を含有する。